

01.08.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 5 月 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 3 1 6 3 3
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 3 1 6 3 3]

出 願 人 三 菱 レ イ ヨ ン 株 式 会 社
Applicant(s):

REC'D 22 AUG 2003

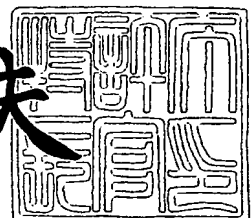
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 7 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P030433

【提出日】 平成15年 5月 9日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 33/06

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目 1 番 6 0 号 三菱レイ
ヨン株式会社 商品開発研究所内

【氏名】 米倉 克実

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目 1 番 6 0 号 三菱レイ
ヨン株式会社 商品開発研究所内

【氏名】 笠井 俊宏

【特許出願人】

【識別番号】 000006035

【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100123788

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮崎 昭夫

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 201087

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プラスチゾル組成物および粘度調整剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アクリル系重合体 (A)、金属キレート化合物 (B) および可塑剤 (C) を含有するプラスチゾル組成物。

【請求項 2】 金属キレート化合物 (B) が、アルミニウムキレート化合物、チタニウムキレート化合物およびジルコニウムキレート化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 記載のプラスチゾル組成物。

【請求項 3】 金属キレート化合物 (B) がアルミニウムキレート化合物である請求項 2 記載のプラスチゾル組成物。

【請求項 4】 金属キレート化合物 (B) が、ジ-*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、トリス (アセチルアセトネート) アルミニウムおよびモノアセチルアセトネート・ビス (エチルアセトアセテート) アルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 3 記載のプラスチゾル組成物。

【請求項 5】 金属キレート化合物 (B) の含有量が、アクリル系重合体 (A) 100 質量部に対して 0.0001 質量部以上 30 質量部以下である請求項 1～4 の何れか 1 項記載のプラスチゾル組成物。

【請求項 6】 可塑剤 (C) の含有量が、アクリル系重合体 (A) 100 質量部に対して 50 質量部以上 1000 質量部以下である請求項 5 記載のプラスチゾル組成物。

【請求項 7】 金属キレート化合物を含むプラスチゾル組成物用粘度調整剤。

【請求項 8】 25℃における粘度低減率が 50% 以上である請求項 7 記載のプラスチゾル組成物用粘度調整剤。

【請求項 9】 前記金属キレート化合物が、アルミニウムキレート化合物、チタニウムキレート化合物およびジルコニウムキレート化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 7 または 8 記載のプラスチゾル組成物用粘度調整剤。

【請求項 10】 前記金属キレート化合物が、アルミニウムキレート化合物である請求項 9 記載のプラスチゾル組成物用粘度調整剤。

【請求項 11】 前記金属キレート化合物が、ジ-*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、トリス（アセチルアセトネート）アルミニウムおよびモノアセチルアセトネート・ビス（エチルアセトアセテート）アルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 10 記載のプラスチゾル組成物用粘度調整剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、塗膜や成形物などを形成するために用いられるプラスチゾル組成物に関し、またプラスチゾル組成物の粘度を調整するためのプラスチゾル組成物用粘度調整剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

可塑剤を媒体とし重合体微粒子を分散させてなるプラスチゾルは、多岐にわたる工業分野において利用されており、その工業的価値は著大である。特に塩化ビニル重合体を用いたプラスチゾルは塩化ビニルゾル（以下、塩ビゾルと略記）として知られ、その優れた物性により、自動車用アンダーコート、自動車用ボディーシーラー、カーペットバックキング材、壁紙、床材、塗料、使い捨て手袋などの広い分野に利用されている。

【0003】

しかしながら、塩ビゾルを用いた製品は、これを廃棄焼却したときに塩化水素ガスを発生し、これが焼却炉を損傷する場合がある。また、近年では、塩化水素ガスが酸性雨の原因となる可能性、さらには塩ビゾルを用いた製品の焼却時にダイオキシンが発生する可能性が指摘されている。

【0004】

そこで、塩ビゾルと同等の物性を有し、かつ環境問題の少ない代替材料が期待されている。

【0005】

近年、上記の問題を解決する材料として、例えば、特許文献1や特許文献2には、アクリル系重合体を可塑剤に分散させてなるアクリルゾルの提案がなされている。

【0006】

【特許文献1】

特開平9-216984号公報

【特許文献2】

WO00/01748号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

これらの特許文献で提案されているアクリル系重合体及びアクリルゾルは、貯蔵時の粘度安定性と加熱硬化後の成形品又は硬化被膜の可塑剤保持性というプラスチックに必要とされる基本的性能を満足しており、塩ビゾルを代替することが可能である。

【0008】

しかしながら、前記アクリルゾルの初期粘度は塩ビゾルと比較するとまだなお高いという課題がある。

【0009】

特に低粘度のプラスチックゾルを使用するスラッシュ成形法等の加工方法には、前記アクリルゾルでは粘度が高いため使用し難いのが現状である。

【0010】

プラスチックゾルの粘度を低下させる方法としては、一般に可塑剤を増量する方法が考えられるが、それを用いた硬化物は可塑剤がブリードアウトしやすく、また機械的強度が低下する場合がある。

【0011】

また、プラスチックゾルの粘度を低下させるために希釈剤を添加する方法も考えられるが、希釈剤はアクリル系重合体を溶解させることから貯蔵時のプラスチックゾル粘度を著しく増加させたり、成形品の透明性の低下を引き起こしたりする場合が

ある。また揮発性有機物の抑制という観点から、希釈剤の添加は控えることが望まれる。

【0012】

本発明は、可塑剤のブリードアウトが抑制され、しかも希釈剤を使用しなくとも低粘度である塩ビゾルの代替プラスチックゾルを提供することを目的とする。また本発明は、可塑剤を増量せずとも、かつ希釈剤を使用しなくとも低粘度であるアクリル系プラスチックゾル組成物を提供することを目的とする。さらに、本発明はプラスチックゾルの粘度を低減する効果に優れるプラスチックゾル用粘度調整剤を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明により、アクリル系重合体（A）、金属キレート化合物（B）および可塑剤（C）を含有するプラスチックゾル組成物が提供される。

【0014】

このプラスチックゾル組成物において、金属キレート化合物（B）が、アルミニウムキレート化合物、チタニウムキレート化合物およびジルコニウムキレート化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、アルミニウムキレート化合物であることがより好ましく、ジイソプロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、トリス（アセチルアセトネート）アルミニウムおよびモノアセチルアセトネート・ビス（エチルアセトアセテート）アルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種であることがさらに好ましい。

【0015】

金属キレート化合物（B）の含有量が、アクリル系重合体（A）100質量部に対して0.0001質量部以上30質量部以下であることが好ましい。

【0016】

可塑剤（C）の含有量が、アクリル系重合体（A）100質量部に対して50質量部以上1000質量部以下であることが好ましい。

【0017】

本発明により、金属キレート化合物を含むプラスチックゾル組成物用粘度調整剤が

提供される。

【0018】

この粘度調整剤の25℃における粘度低減率が50%以上であることが好ましい。

【0019】

上記粘度調整剤において、前記金属キレート化合物が、アルミニウムキレート化合物、チタニウムキレート化合物およびジルコニウムキレート化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、アルミニウムキレート化合物であることがより好ましく、ジイソプロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、トリス（アセチルアセトネート）アルミニウムおよびモノアセチルアセトネート・ビス（エチルアセトアセテート）アルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種であることがさらに好ましい。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0021】

なお、本明細書でいう低粘度とは、低粘度なプラスチックを用いるスラッシュ成形、ロールコーティング、ナイフコーティング、ラミネート接着、ディップ成形、回転成形等のコーティング法や成形方法に適用可能な粘度を意味する。

【0022】

具体的には、好ましくは25℃条件下において10000 mPa・s以下の粘度のことを意味し、より好ましくは25℃条件下において5000 mPa・s以下の粘度を意味する。また下限値は25℃条件下において10 mPa・s以上が好ましく、100 mPa・s以上がより好ましい。

【0023】

プラスチック組成物において用いるアクリル系重合体（A）は、可塑剤（C）中に分散可能であり、かつ加熱によりゲル化し、硬化被膜や成形物に所望する物性を付与するための成分である。

【0024】

アクリル系重合体 (A) とは、アクリレート重合体または／およびメタクリレート重合体を意味し、アクリレート単量体または／およびメタクリレート単量体から得られる重合体であり、1種の単量体からなる単独重合体、または、2種類以上の共重合可能な単量体からなる共重合体である。アクリル系重合体 (A) の重量平均分子量は特に制限されないが、重量平均分子量が大きいほど得られる成形物の強度が高くなる傾向にあるため、5万以上が好ましい。この重量平均分子量の下限値は、10万以上がより好ましく、20万以上が特に好ましい。

【0025】

ここでいうアクリル系重合体 (A) の物性は特に限定されるものではなく、可塑剤中での分散安定性や、貯蔵安定性等の所望するゾル性能や、塗布・成膜して得られる成形品の所望する物性に応じて適宜選択すればよい。

【0026】

アクリル系重合体 (A) としては、例えば重合で得られた一次粒子が多数凝集した二次粒子構造や、それ以上の高次粒子構造等が挙げられる。その場合の凝集状態は、一次粒子同士が強固に結合せず、緩く凝集している状態が好ましい。これは、可塑剤中に一次粒子の分散安定性に優れ、微細に均一分散が達成される為である。

【0027】

本発明に用いるアクリル系重合体 (A) の形態は、粒子形状が好ましく、その粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下の範囲であることが好ましい。粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上であると、プラスチック組成物の貯蔵安定性の観点から好ましく、 $100 \mu\text{m}$ 以下であると粒子が沈殿せずに安定に分散するという観点から好ましい。

【0028】

アクリル系重合体 (A) の粒子構造は、公知の構造から適宜選ぶことができ、例えば、単一構造、2層以上のコア／シェル構造等の構造とすることができる。

【0029】

その中でも、必要に応じてプラスチックにさらなる付加的な物性を導入することができることから、各層の組成が異なるコア／シェル構造が好ましい。

【0030】

さらにその中でも特に、各層の組成が異なるコア/シェル構造の粒子形状としたアクリル系重合体 (A) を用いたプラスチゾル組成物は、貯蔵時において粘度の経時変化が低くなる傾向にあり、このプラスチゾル組成物を用いて得た物品又は硬化被膜は可塑剤のブリードアウトが極めて小さく、かつ該プラスチゾル組成物を用いて得られた成形品の強度が非常に高くなる傾向にある。

【0031】

アクリル系重合体 (A) を得るために使用可能な単量体の具体例としては、例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、*n*-ブチル (メタ) アクリレート、*i*-ブチル (メタ) アクリレート、*t*-ブチル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート等の直鎖アルキルアルコールの (メタ) アクリレート類；あるいはシクロヘキシル (メタ) アクリレート等の環式アルキルアルコールの (メタ) アクリレート類；メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、メタクリル酸 2-サクシノロイルオキシエチル-2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、メタクリル酸 2-マレイノロイルオキシエチル-2-メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、メタクリル酸 2-フタロイルオキシエチル-2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、メタクリル酸 2-ヘキサヒドロフタロイルオキシエチル-2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等のカルボキシル基含有モノマー；アリルスルホン酸等のスルホン酸基含有モノマー、2- (メタ) アクリロキシエチルアシッドフォスフェート等のリン酸基含有 (メタ) アクリレート類；2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート等のヒドロキシル基含有 (メタ) アクリレート類；アセトアセトキシエチル (メタ) アクリレート等のカルボニル基含有 (メタ) アクリレート類、*N*-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、*N*-ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート等のアミノ基含有 (メタ) アクリレート類；(ポリ) エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (

メタ) アクリレート等の多官能 (メタ) アクリレート類; アクリルアミド及びその誘導体として例えばジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-エトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド等、さらにはスチレン及びその誘導体; 酢酸ビニル、ウレタン変性アクリレート類; エポキシ変性アクリレート類; シリコーン変性アクリレート類等が挙げられる。

【0032】

これらの単量体は、所望する性能に応じて適宜選択して、1種又は2種以上を併用して用いればよい。

【0033】

アクリル系重合体 (A) の製造方法としては、公知の重合体粒子の製造方法を採用することができる。例えば乳化重合法、ソープフリー重合法、懸濁重合法、微細懸濁重合法、分散重合法等の重合方法によって得られたラテックスを、(湿式) 凝固法、スプレードライ法等の公知の方法で粉体化してアクリル系重合体 (A) を得ることができる。

【0034】

その中でも、特に前記コア/シェル構造等の構造制御された重合体粒子を得るには、製造が容易であることから乳化重合やソープフリー重合が特に好ましい。

【0035】

本発明に用いる金属キレート化合物 (B) は、(B) 成分以外の (A) 成分と (C) 成分を含む混合物の粘度を低減させるために用いる成分である。

【0036】

金属キレート化合物 (B) は、多価金属が有機化合物と共有結合または配位結合しているものである。多価金属原子としては、Al、Zr、Co、Cu、Fe、Ni、V、Zn、In、Ca、Mg、Mn、Y、Ce、Sr、Ba、Mo、La、Sn、Ti等があげられる。これらの中でも、粘度低減効果の観点からAl、Zr、Tiが好ましく、着色がなく透明性がよい点でAlがより好ましい。また、共有結合または配位結合する有機化合物中の原子としては酸素原子等があげられ、有機化合物としてはアルキルエステル、アルコール化合物、カルボン酸化

合物、エーテル化合物、ケトン化合物等があげられる。これら多官能性金属キレートは、プラスチック組成物中において、アクリル系重合体（A）の粒子表面と反応し、粒子表面を改質することにより、プラスチック組成物に優れた粘度低減効果を発現する。

【0037】

金属キレート化合物（B）の具体例として、例えばトリー n-ブトキシ・アセチルアセトネートジルコニウム、トリー n-ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ n-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、n-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（n-プロピルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（アセチルアセトネート）ジルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム等のジルコニウムキレート化合物；ジ i-プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタニウム、ジ i-プロポキシ・ビス（アセチルアセトネート）チタニウム、ジ i-プロポキシ・ビス（アセチルアセトネート）チタニウム等のチタンキレート化合物；ジ i-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、ジ i-プロポキシ・アセチルアセトネートアルミニウム、i-プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、i-プロポキシ・ビス（アセチルアセトネート）アルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、トリス（アセチルアセトネート）アルミニウム、モノアセチルアセトネート・ビス（エチルアセトアセテート）アルミニウム等のアルミニウムキレート化合物等が挙げられる。これらの金属キレート化合物（B）は、単独で又は2種以上を混合して使用することが出来る。なお、金属キレート化合物（B）としては上記以外にも、構造が類似のテトラプロピルジルコニウム、テトラ n-ブチルジルコニウム等のジルコニウムアルコキシド化合物、テトラプロピルチタネート、テトラ n-ブチルチタネート等のチタンアルコキシド化合物、テトラプロピルアルミニウム、テトラ n-ブチルアルミニウム等のアルミニウムアルコキシド化合物等の金属アルコキシドを用いてもよい。

【0038】

これらの化合物のうち、粘度低減効果が高く、安定で取り扱いが容易であると

いう点から、ジ-*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、トリス（アセチルアセトネート）アルミニウムおよびモノアセチルアセトネート・ビス（エチルアセトアセテート）アルミニウムから選ばれるアルミニウムキレート化合物が好ましい。

【0039】

本発明のプラスチゾル組成物中、金属キレート化合物（B）の含有量は、アクリル系重合体（A）100質量部に対して下限値は0.0001質量部以上が好ましく、0.005質量部以上がより好ましい。また上限値はアクリル系重合体（A）100質量部に対して30質量部以下が好ましく、10質量部以下がより好ましい。

【0040】

金属キレート化合物（B）の含有量が0.0001質量部以上の場合には、得られるプラスチゾル組成物の粘度低減効果が優れて発現する傾向にある。そのため低粘度のプラスチゾルが必要とされるスラッシュ成形法等を採用する場合に特に好適な組成物となる。

【0041】

一方、金属キレート化合物（B）の含有量が30質量部以下の場合には、プラスチゾル組成物を用いて得られる成形品の機械的強度が良好となる傾向にある。

【0042】

本発明において用いる可塑剤（C）は、公知の可塑剤から適宜選択して使用すればよい。

【0043】

可塑剤（C）の具体例としては、例えばジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジ-*n*-オクチルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジイソデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル系可塑剤；ジメチルアジペート、ジブチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ジヘキシルアジペート、ジ-2-エチルヘキシルアジペート、ジイソノニルアジペート、ジブチルジグリコールアジペート等のアジピン酸エステル系可塑剤；トリメチルホス

フェート、トリエチルオスフェート、トリブチルホスフェート、トリー 2-エチルヘキシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルフェニルホスフェート等のリン酸エステル系可塑剤；トリー 2-エチルヘキシルトリメリテート等のトリメリット酸エステル系可塑剤；ジメチルセバケート、ジブチルセバケート、ジー 2-エチルヘキシルセバケート等のセバチン酸エステル系可塑剤；ポリ 1, 3-ブタンジオールアジペート等の脂肪族系ポリエステル可塑剤；エポキシ化大豆油等のエポキシ化エステル系可塑剤；アルキルスルホン酸フェニルエステル等のアルキルスルホン酸フェニルエステル系可塑剤；脂環式二塩基酸エステル系可塑剤；ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリエーテル系可塑剤；クエン酸アセチルトリブチル等が挙げられる。

【0044】

これらの可塑剤は、必要に応じて 1 種で又は 2 種以上を混合して用いることができ、またその配合量も所望に応じて適宜変更すればよい。

【0045】

本発明のプラスチゾル組成物中、可塑剤 (C) の含有量は、アクリル系重合体 (A) 10.0 質量部に対して、下限値は 50 質量部以上が好ましく、70 質量部以上がより好ましい。また上限値は 1000 質量部以下が好ましく、150 質量部以下がより好ましい。

【0046】

可塑剤 (C) の含有量が 1000 質量部以下のプラスチゾル組成物は、成膜後に被膜から可塑剤がブリードアウトしにくい傾向にある。また可塑剤 (C) の含有量が 50 質量部以上のプラスチゾル組成物は金属キレート化合物 (B) による粘度低減効果が優れて発揮する傾向にある。

【0047】

本発明のプラスチゾル組成物を調製する方法は特に限定されるものではなく、アクリル系重合体 (A)、金属キレート化合物 (B)、可塑剤 (C) 及び必要に応じて適宜その他の添加剤等をこれら成分 (A) ~ (C) を組み合わせることによる効果を損なわない範囲で配合し、公知の方法で適宜混合して調製すればよい。

【0048】

調整法の実例としては、例えば金属キレート化合物（B）を予め可塑剤（C）中に分散させた混合物中に、アクリル系重合体（A）及び必要に応じてその他の添加剤等を配合して調製してもよいし、予め可塑剤とアクリル系重合体（A）及び必要に応じてその他の添加剤等を配合してから金属キレート化合物（B）を配合し調製してもよい。全ての成分を配合した上で混合し分散させることもできる。

【0049】

本発明のプラスチック組成物には、必要に応じてさらに炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、パーライト、クレー、コロイダルシリカ、マイカ粉、珪砂、珪藻土、カオリン、タルク、ベントナイト、ガラス粉末、酸化アルミニウム、フライアッシュ、シラスバルーンなどの充填材を配合してもよい。

【0050】

また、本発明のプラスチック組成物には更に必要に応じて、酸化チタン、カーボンブラック等の顔料、さらにミネラルターペン、ミネラルスピリット等の希釈剤、さらに消泡剤、防黴剤、防臭剤、抗菌剤、界面活性剤、滑剤、紫外線吸収剤、香料、発泡剤、レベリング剤、接着剤等、各種添加剤を適宜配合してもよい。

【0051】

このような添加剤を配合したアクリルゾル組成物は、成形材料として使用することができる。

【0052】

例えば、発泡剤又は発泡剤とその分解促進剤を配合することで発泡性プラスチックとし、これを加工することで発泡床材とすることができる。

【0053】

この発泡床材には、さらに種々の付加価値を付与することができる。具体的には例えば、軽量性、高クッション性、防音性、断熱性、高級感、耐磨耗性等を付与することが可能であるが、これらに限定されるものではなく、一般的に発泡により付与される性能を含む。

【0054】

発泡剤の具体例としては、例えばアゾジカルボンアミド (ADCA) やアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 等のアゾ系化合物、N', N-ジニトロソペンタメチレンテトラミン (DPT) 等のニトロソ化合物、p-トルエンスルホニルヒドラジド (TSH) や p, p'-オキシビス (ベンゼンスルホヒドラジド) (OBSH) 等のスルホニルヒドラジド系などの有機系化学発泡剤や、炭酸水素ナトリウム (NaHCO_3) 等の無機系化学発泡剤等が挙げられる。また揮発性化合物を包含したマイクロカプセル型発泡剤なども利用可能であるが、これらの例に限定されるものではない。

【0055】

また分解促進剤としては特に限定されず、例えば、酸化亜鉛、ステアリン酸亜鉛、炭酸亜鉛、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム等の各種金属塩、尿素、カーボンブラック等を挙げることができる。

【0056】

本発明のプラスチゾル組成物は、(A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分を混合し、公知の方法により攪拌・混合して調製すればよい。

【0057】

この攪拌時に使用する機器としては、特に限定されないが、例えばポニーミキサー (Pony mixer)、チェンジキャンミキサー (Change-can mixer)、ホバートミキサー (Hobert mixer)、プラネタリーミキサー、バタフライミキサー、らいかい機、ニーダー等が挙げられる。

【0058】

本発明のプラスチゾル組成物は、被覆材料としても成形材料としても使用可能であり、その塗布方法や成形方法は特に限定されない。

【0059】

例えば本発明のプラスチゾル組成物を被覆材料として使用する場合には、例えばディップコーティング法、スプレーコーティング法、ナイフコーティング法、ロールコーティング法、カーテンフローコーティング法、刷毛塗り塗装法、静電塗装法等の塗布方法で基材へ塗布すればよい。

【0060】

また、本発明のプラスチック組成物を成形材料として使用する場合には、例えばディップモールドイング法、キャストモールドイング法、スプラッシュモールドイング法、ローテーションモールドイング法等の成形方法により成形すればよい。

【0061】

その後、プラスチックの塗膜を、加熱することによりゲル化させて成膜すれば、目的とする被膜又は成形品が得られる。

【0062】

このように、本発明のプラスチック組成物を用いれば、壁紙、ビニル鋼板、自動車用被覆材等の被覆材や、ビニルレザー、人形、玩具、手袋、床材、スポンジ製品、自動車部品、産業機械部品等の成形材を得ることができる。

【0063】

本発明のもう一つの発明は、可塑剤中に重合体が分散したプラスチックの粘度を低減させるための、金属キレート化合物を含むプラスチック用粘度調整剤にある。

【0064】

アクリル系プラスチックが、塩ビゾルと比較して高粘度である理由は、アクリル系重合体の粒子同士の相互作用で構造粘性を作りやすいことが原因の一つである。本発明者らは、アクリル系重合体の粒子表面を金属キレート化合物との反応により改質することで粒子同士の相互作用が低減し、大幅に粘度が低減することを見出した。本発明はこの知見に基づいて完成されたものである。

【0065】

このように金属キレート化合物を粘度調整剤として用いれば、従来のように可塑剤を多量に使用する場合に比べ、可塑剤の含有量を非常に少量とすることが可能となる。

【0066】

さらに、金属キレート化合物はプラスチック組成物の成膜時に成膜成分となるため、被膜からブリードアウトしないという優れた特徴を有する。

【0067】

そこで、従来のように可塑剤を多量に含有するプラスチゾル組成物と比較すると、本発明の粘度調整剤を含有するプラスチゾル組成物から形成した被膜は、被膜中に存在する可塑剤量を非常に少なくすることができるため、被膜からの可塑剤のブリードアウトを著しく低減させることが可能となる。

【0068】

また、本発明の粘度調整剤を用いれば、希釈剤を用いなくてもプラスチゾル組成物の粘度を効率的に低減させることも可能となる。

【0069】

金属キレート化合物としては、例えば金属キレート化合物 (B) について前に説明した化合物を挙げることができる。

【0070】

本発明の粘度調整剤は、プラスチゾル組成物の粘度を非常に低減させる効果を有する。

【0071】

本発明の粘度調整剤によるプラスチゾル組成物の粘度低減効果の割合は、添加するプラスチゾル組成物の種類により異なる。

【0072】

本発明の粘度調整剤を配合する前よりも粘度低減率が50%以上となる場合には、ロールコーティング、ナイフコーティング、ラミネート接着、スラッシュ成形、ディップ成形、回転成形等を行う場合にも可塑剤や希釈剤を多量に用いることなく低粘度なプラスチゾル組成物を容易に得ることが可能になる。

【0073】

なお本発明でいう粘度低減率とは、以下の式で表される値である。なお、粘度の測定条件は25℃条件下である。

【0074】

【数1】

$$\text{粘度低減率 (\%)} = \{ (\mu' - \mu) / \mu' \} \times 100$$

【0075】

μ : 金属キレート化合物を含むプラスチック組成物の粘度、

μ' : 上記プラスチック組成物から金属キレート化合物のみ除いた組成のプラスチック組成物の粘度。

【0076】

本発明の粘度調整剤をプラスチック組成物中に含有させる場合、その含有量はプラスチック組成物の種類に応じて適当量使用すればよく、前記した金属キレート化合物 (B) の使用量範囲であることが好ましい。

【0077】

【実施例】

以下本発明について、実施例を用いて具体的に説明する。

【0078】

なお、実施例中の重合体粒子の調製方法、成膜方法、及び各種評価方法は下記の通りである。また、実施例中の部は全て質量部を意味する。

【0079】

<重合体粒子 (A1) ~ (A3) の調製方法>

温度計、窒素ガス導入管、攪拌棒、滴下漏斗、冷却管を装備した2リットルの4つ口フラスコに純水500gを入れ、30分間窒素ガスを通気し、純水中の溶存酸素を置換した。窒素ガス通気を停止した後、200rpmで攪拌しながら80℃に昇温した。内温が80℃に達した時点で、10.0gの純水に溶解した過硫酸カリウム0.25gを一度に添加し、引き続き表1の配合表に示すモノマー乳化液 (M1) を滴下し、滴下終了後80℃にて1時間攪拌を継続して、目的とする樹脂分散液を得た。

【0080】

さらに、得られた樹脂分散液を室温まで冷却した後、スプレードライヤーを用いて、入口温度170℃、出口温度75℃、アトマイザ回転数25000rpmにて噴霧乾燥し、重合体粒子 (A1) を得た。

【0081】

モノマー乳化液 (M1) に替えて表1の配合表に示すモノマー乳化液 (M2)

および (M3) をそれぞれ用いたこと以外は上記と同様にして、重合体粒子 (A2) および (A3) を得た。

【0082】

<重合体粒子 (A4) ~ (A6) の調製方法>

温度計、窒素ガス導入管、攪拌棒、滴下漏斗、冷却管を装備した2リットルの4つ口フラスコに純水500gを入れ、30分間窒素ガスを通気し、純水中の溶存酸素を置換した。窒素ガス通気を停止した後、200rpmで攪拌しながら80℃に昇温した。内温が80℃に達した時点で、10.0gの純水に溶解した過硫酸カリウム0.25gを一度に添加し、引き続き表2の配合表に示すモノマー乳化液 (Mc4) を滴下した。つづいて、滴下終了後80℃にて1時間攪拌を継続して、表2の配合表に示すモノマー乳化液 (Ms4) を滴下した。滴下終了後、80℃にて1時間攪拌を継続して目的とする樹脂分散液を得た。

【0083】

さらに、得られた樹脂分散液を室温まで冷却した後、スプレードライヤーを用いて、入口温度170℃、出口温度75℃、アトマイザ回転数25000rpmにて噴霧乾燥し、重合体粒子 (A4) を得た。

【0084】

モノマー乳化液 (Mc4) およびモノマー乳化液 (Ms4) に替えて、表2の配合表に示すモノマー乳化液 (Mc5) および (Ms5) を用いたこと、またモノマー乳化液 (Mc6) および (Ms6) を用いたこと以外は上記と同様にして、それぞれ重合体粒子 (A5) および (A6) を得た。

【0085】

<プラスチック組成物の粘度>

プラスチック組成物を25℃の恒温槽で3時間保温した後、EHD型粘度計 (株) 東京計器製、製品名: EHD型粘度計、ローター: 特殊コーン (円錐角度3度) を用いて、回転数1rpmにおいて1分後の粘度 (単位: Pa・s) を測定した。測定した粘度を下記の通り分類し、表中に示した。

◎: 5000mPa・s未満、

○: 5000mPa・s以上8000mPa・s未満、

△: 8000 mPa・s 以上 10000 mPa・s 未満、

×: 10000 mPa・s 以上。

【0086】

＜成膜条件＞

ナイフコーターを用いて、成膜後の膜厚 0.5 mm となるようにガラス板（厚さ 2 mm）上にプラスチック組成物を塗布し、130℃で20分間加熱し成膜した。

【0087】

＜被膜の非ブリードアウト性＞

上記のようにして成膜して得た被膜を室温で1週間放置後の被膜外観を目視と触感にて評価した。

○: ブリード無し、

×: ブリード有り。

【0088】

＜実施例1＞

表3に示すとおり、アクリル系重合体（A）として重合体粒子（A1）を100部、金属キレート化合物（B）としてジ-*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム（川研ファインケミカル（株）、商品名: ALCH）を1部、可塑剤（C）としてジイソノニルフタレート（DINP）80部を計量し、真空ミキサー（（株）シンキー製、製品名: ARV-200）にて10秒間大気圧（760 mmHg（0.10 MPa））で混合した後、引き続き20 mmHg（2.7 kPa）に減圧して50秒間混合し、均一なプラスチック組成物を得た。得られたプラスチック組成物の粘度は3420 mPa・sであった。

【0089】

＜実施例2～17、比較例1～9＞

それぞれ表3～表7記載の組成及び配合とする以外は、実施例1と同様にして均一なプラスチック組成物を得た。得られたプラスチック組成物の粘度は、表3～表7に示す。

【0090】

<実施例 1～6、比較例 1 について>

表 3 に示す実施例 1～3 はアルミニウムキレート化合物を配合した例で、実施例 4、5 はそれぞれチタンキレート化合物を配合した例で、実施例 6 はジルコニウムキレート化合物を配合した例である。

【0091】

これらの比較のため、金属キレート化合物を配合しない以外は実施例 1～6 と同一の重合体粒子と可塑剤を用いた比較例 1 を示した。

【0092】

これら実施例 1～6 について比較例 1 と比較すると、金属キレート化合物の添加によるプラスチゾル組成物の粘度低減効果は非常に優れていた。

【0093】

特に、比較例 1 と実施例 1 で比較すると、実施例 1 の場合には粘度低減率が 82% と非常に優れていた。

【0094】

<実施例 7～10 について>

表 4 に示す実施例 7～10 は、金属キレート化合物の添加量を変更させた場合のプラスチゾル組成物の粘度変化を示す例である。これらの実施例を比較例 1 と比較したところ、いずれの実施例においても優れた粘度低減効果を確認することができた。

【0095】

<実施例 11～12、比較例 3～4 について>

表 5 に示す実施例 11～12 は可塑剤の種類を変更した例である。

【0096】

実施例 11 は比較例 3 と、実施例 12 は比較例 4 とそれぞれ比較したところ、本願発明は可塑剤に左右されず、粘度低減効果が発現することを確認した。

【0097】

<実施例 13～14、比較例 5～6 について>

表 6 に示す実施例 13～14 は重合体粒子組成及び可塑剤の種類を変更した例である。

【0098】

実施例13は比較例5と、実施例14は比較例6とそれぞれ比較したところ、本願発明は重合体粒子組成及び可塑剤の種類に左右されず、粘度低減効果が発現することを確認した。

【0099】

<実施例15～17、比較例7～9について>

表7に示す実施例15～17はコアシェル構造をもつアクリル系重合体を用いた例である。実施例15はアクリル系重合体のシェルがメチルメタクリレートのみで構成されている重合体粒子を用いた例で、実施例16、17はアクリル系重合体のシェルがメチルメタクリレートとメタクリル酸で構成されている重合体粒子を用いた例である。実施例15は比較例7と、実施例16は比較例8と、実施例17は比較例9とそれぞれ比較したところ、本願発明はアクリル系重合体のシェル組成及び可塑剤の種類に左右されず、粘度低減効果が発現することを確認した。

【0100】

なお、表1～2中の略記は下記の通りである。

乳化剤：ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、

MMA：メチルメタクリレート（三菱レイヨン（株）製、商品名「アクリエステルM」）、

n-BMA：ノルマルブチルメタクリレート（三菱レイヨン（株）製、商品名「アクリエステルB」）、

MAA：メタクリル酸（三菱レイヨン（株）製、商品名「メタクリル酸」）。

【0101】

また、表3～7中の略記は下記の通りである。

ALCH：ジ-*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム（川研ファインケミカル（株）、商品名：ALCH）、

アルミキレートA（W）：トリス（アセチルアセトネート）アルミニウム（川研ファインケミカル（株）、商品名：アルミキレートA（W））、

アルミキレートD：モノアセチルアセトネート・ビス（エチルアセトアセテート

) アルミニウム (川研ファインケミカル (株)、商品名: アルミキレート D)、
 TC-100: ジー i - プロポキシ・ビス (アセチルアセトネート) チタニウム
 (松本製薬工業 (株)、商品名: TC-100)、
 TC-750: ジー i - プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタニウム
 (松本製薬工業 (株)、商品名: TC-750)、
 ZC-540: トリー n - ブトキシ・アセチルアセトネートジルコニウム (松本
 製薬工業 (株)、商品名: ZC-540)、
 DINP: ジイソノニルフタレート (協和発酵工業 (株) 製、商品名「DINP
 」)、
 DOP: ジー 2 - エチルヘキシルフタレート (協和発酵工業 (株) 製、商品名「
 DOP」)、
 メザモール: アルキルスルホン酸フェニルエステル (バイエル (株) 製、商品名
 : メザモール)、
 ATBC: クエン酸アセチルトリブチル (大日本インキ化学工業 (株) 製、商品
 名: ATBC)、
 DBP: フタル酸ジイソブチル (協和発酵工業 (株) 製、商品名「DBP」)。

【0102】

また、表 3 ~ 表 7 において、組成はプラスチックの組成を部で表したものである。

【0103】

【表 1】

表 1

重合体粒子		モノマー乳化液の組成 (g)				
		MMA	n-BMA	MAA	純水	乳化剤
(A1)	(M1)	420	330	—	400	7.5
(A2)	(M2)	750	—	—	400	7.5
(A3)	(M3)	729	—	21	400	7.5

【0104】

【表 2】

表 2

重合体粒子	モノマー乳化液の組成 (g)					
		MMA	n-BMA	MAA	純水	乳化剤
(A4)	(Mc 4)	52	323	—	320	6
	(Ms 4)	375	—	—	80	1.5
(A5)	(Mc 5)	375	—	—	320	6
	(Ms 5)	356	—	19	80	1.5
(A6)	(Mc 6)	73	452	—	320	6
	(Ms 6)	215	—	10	80	1.5

【0105】

【表 3】

表 3

			実施例						比較例	
			1	2	3	4	5	6	1	2
組成	(A)	重合体粒子(A1)	100	100	100	100	100	100	100	100
	(B)	ALCH	1	—	—	—	—	—	—	—
		アルミキレートA(W)	—	1	—	—	—	—	—	—
		アルミキレートD	—	—	1	—	—	—	—	—
		TC-100	—	—	—	1	—	—	—	—
		TC-750	—	—	—	—	1	—	—	—
		ZC-540	—	—	—	—	—	1	—	—
	(C)	DINP	80	80	80	80	80	80	80	170
プラスチック組成物の粘度 (mPa・s)			3420	4100	4500	6150	5470	6500	19000	3400
粘度低減率 (%)			82	78	76	68	71	66	—	—
塗膜の非ブリード性			○	○	○	○	○	○	○	×

【0106】

【表 4】

表 4

			実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
組成	(A)	重合体粒子(A1)	100	100	100	100
	(B)	ALCH	0.005	0.1	5	8
	(C)	DINP	80	80	80	80
プラスチック組成物粘度 (mPa・s)			8910	5130	3350	3270
			△	○	◎	◎
粘度低減率 (%)			53	73	82	83
塗膜の非ブリード性			○	○	○	○

【0107】

【表 5】

表 5

			実施例 11	実施例 12	比較例 3	比較例 4
組成	(A)	重合体粒子 (A1)	100	100	100	100
	(B)	ALCH	1	1	—	—
	(C)	DOP	80	—	80	—
		メザモール	—	80	—	80
プラスチック組成物の 粘度 (mPa・s)			3400	2300	17700	12800
			◎	◎	×	×
粘度低減率 (%)			81	82	—	—
塗膜の非ブリード性			○	○	○	○

【0108】

【表 6】

表 6

			実施例 13	実施例 14	比較例 5	比較例 6
組成	(A)	重合体粒子 (A2)	100	—	100	—
		重合体粒子 (A3)	—	100	—	100
	(B)	ALCH	1	1	—	—
	(C)	ATBC	80	—	80	—
		DBP	—	80	—	80
プラスチック組成物の 粘度 (mPa・s)			3100	3500	18900	19800
			◎	◎	×	×
粘度低減率 (%)			84	82	—	—
塗膜の非ブリード性			○	○	○	○

【0109】

【表 7】

表 7

			実施例 15	実施例 16	実施例 17	比較例 7	比較例 8	比較例 9
組成	(A)	重合体粒子 (A 4)	1 0 0	—	—	1 0 0	—	—
		重合体粒子 (A 5)	—	1 0 0	—	—	1 0 0	—
		重合体粒子 (A 6)	—	—	1 0 0	—	—	1 0 0
	(B)	A L C H	1	1	1	—	—	—
	(C)	D I N P	8 0	—	8 0	8 0	—	8 0
		A T B C	—	8 0	—	—	8 0	—
プラスチック組成物粘度 (m P a ・ s)			3220 ◎	3000 ◎	3400 ◎	17900 ×	16000 ×	18700 ×
粘度低減率 (%)			8 2	8 1	8 2	—	—	—
塗膜の非ブリード性			○	○	○	○	○	○

【0110】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明のプラスチック組成物は、非常に低粘度であり、現在塩ビゾルが使用されているどの加工方法にも対応でき、塩ビゾルの代替品として非常に有用なものである。よって、本発明の工業的意義及び地球環境保全にもたらす効果は非常に顕著である。また本発明のプラスチック組成物用粘度調整剤は、プラスチック組成物の粘度を低減する効果に優れる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 可塑剤のブリードアウトが抑制され、希釈剤の使用を避けつつも低粘度である塩ビゾル代替プラスチック組成物を提供する。プラスチックの粘度を低減する効果に優れるプラスチック用粘度調整剤を提供する。

【解決手段】 アクリル系重合体、金属キレート化合物および可塑剤を含有するプラスチック組成物。金属キレート化合物を含むプラスチック組成物用粘度調整剤。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 3 1 6 3 3

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 0 3 5]

1. 変更年月日

1 9 9 8 年 4 月 2 3 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号

氏 名

三菱レイヨン株式会社